

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117796

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 21/00	J	8928-4K		
B 2 3 K 35/28	3 1 0 A	7362-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-309743	(71)出願人	000004743 日本軽金属株式会社 東京都港区三田3丁目13番12号
(22)出願日	平成3年(1991)10月28日	(71)出願人	000152402 株式会社日軽技研 東京都港区三田3丁目13番12号
		(72)発明者	花崎 昌幸 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内
		(72)発明者	杉山 治男 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内
		(74)代理人	弁理士 小橋 信淳 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブレージングシート用アルミニウム合金

(57)【要約】

【目的】 最大孔食深さ及び全面溶解量が抑制され、ブレージングシートとして好適なアルミニウム合金を提供する。

【構成】 このアルミニウム合金の皮材は、Zn:1.0~3.0重量%、Mg:0.5~3.0重量%、Si:0.05~0.5重量%及びFe:0.05~0.5重量%を含有する系に、更にY:0.01~0.8重量%、Ce:0.01~1.5重量%、La:0.01~1.5重量%、Nd:0.01~1.5重量%及びPr:0.01~1.5重量%の1種又は2種以上を含有している。この合金系におけるZn%/Mg%の比は、1~6の範囲に維持することが好ましい。

【効果】 Y、Ce、La、Nd、Pr等の合金元素は、熱交換器等の内部循環水に接触する接液部に強固な酸化皮膜又は水酸化物皮膜を形成し、アルミニウムのカソード反応を抑制する。その結果、孔食及び全面溶解量が抑えられ、熱交換器の耐用寿命が長くなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al-Si系ろう材が一面に積層されたAl-Mn系芯材の他面に積層される皮材であって、Zn:1.0~3.0重量%, Mg:0.5~3.0重量%, Si:0.05~0.5重量%及びFe:0.05~0.5重量%を含有する系に、更にY:0.01~0.8重量%, Ce:0.01~1.5重量%, La:0.01~1.5重量%, Nd:0.01~1.5重量%及びPr:0.01~1.5重量%の1種又は2種以上を含有させたことを特徴とするブレージングシート用アルミニウム合金。

【請求項2】 請求項1記載の合金系において、Zn%/Mg%の比が1~6の範囲に維持されていることを特徴とするブレージングシート用アルミニウム合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性が優れたブレージングシート用の皮材として使用されるアルミニウム合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルミニウム系材料は、軽量性で耐食性に優れていることを活かして、コンデンサ、エバポレータ等の熱交換器構成部品として使用されている。特に、低燃費に重点を置いた軽量部材として、自動車搭載用にラジエータを始めとする熱交換器としての需要が見込まれている。この種の用途においては、放熱フィンとのろう付けを容易にするため芯材の一面にろう材層が設けられ、腐食性液体と接する他面に優れた耐食性を有する皮材が設けられた3層構造のブレージングシートが開発されている。

【0003】ろう材としては、Al-Si系の合金が代表的なものである。また、芯材としては、機械的強度及び耐食性に優れたAl-Mn系合金が使用されている。そして、腐食性液体と接する皮材には、Al-Zn系合金が知られている。

【0004】ブレージングシートは、たとえばラジエータのチューブ及びヘッドプレートとして使用される。チューブは、皮材を内側にしてブレージングシートを造管した後、突合せ端面を電縫溶接することにより製造される。そして、チューブ及びヘッドプレートに薄板状フィンを組み合わせ、炉中ろう付けによりチューブ、ヘッドプレート及び薄板状フィンを一体化したラジエータが組み立てられる。

【0005】ラジエータを構成するチューブやヘッドプレートには、腐食による貫通孔が発生しないように耐食性に優れていることが要求される。他方、自動車の低燃費化に伴ってラジエータの軽量化に対する要請が最近とみに強く、チューブ、ヘッドプレート等に使用される材料として薄いブレージングシートが望まれている。

【0006】従来のブレージングシートにおいて十分な

耐食性を呈していたAl-Zn系の皮材では、薄肉化したブレージングシートに十分な内部耐食性を付与することができない。その原因としては、ろう付け時にZnの蒸発や拡散が生じ、犠牲防食作用を呈するZnの含有量がろう付け後の皮材表面層で減少していることが掲げられる。皮材表面層におけるZn含有量の減少は、従来の厚肉ブレージングシートでは下層からZnの補給が期待されるため、耐食性の面で大きな悪影響を与えなかった。しかし、ブレージングシートの薄肉化に伴ってZnの補給源がなくなり、Znの犠牲防食作用が十分に発揮されず、腐食に起因した貫通孔が発生する。

【0007】そこで、特開平2-129333号公報では、皮材に0.2~1.0重量%のMgを添加することによって、内部循環水中における耐孔食性を改善することが提案されている。添加されたMgは、皮材の電気化学的性質を変えることなく、皮材の耐孔食性向上に寄与するものとされている。また、Inの添加によって皮材の耐孔食性を改善した例も、一部で報告されている。

## 【0008】

20 【発明が解決しようとする課題】Mgの添加によって皮材の耐孔食性に改善がみられるものの、ろう付け時の加熱条件によっては、ろう付け後の皮材に残留するZn濃度が不足することは避けられない。そのため、予期したZnの犠牲防食作用が得られず、耐孔食性に関する要求特性を満足しないものとなる。これを避けるためには、ろう付け時の加熱条件を厳格に管理することが必要となり、生産性低下の原因となる。

30 【0009】他方、In添加によって耐孔食性を改善したもので、低融点金属であるInが偏析しやすく、Inが偏析した箇所では自然電位が局部的に卑になり、芯材に対する皮材の防食性能が不安定になる。しかも、自然電位が卑になりすぎるため、皮材の消耗が大きくなる。その結果、犠牲防食作用が強くなるものの、犠牲防食反応の結果として水酸化アルミニウム等の腐食生成物がチューブの内面等に析出し、目詰り等の欠陥発生を助長することになる。また、Inは、スクラップをリサイクルして原材料とするときに大きな障害となる。

40 【0010】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、Y, Ce, La, Nd, Pr等の合金元素を皮材に添加することによって、皮材の腐食形態を孔食から全面腐食に変え、しかも腐食の進行を抑制したブレージングシート用アルミニウム合金を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のブレージングシート用アルミニウム合金は、その目的を達成するため、Al-Si系ろう材が一面に積層されたAl-Mn系芯材の他面に積層される皮材であり、Zn:1.0~3.0重量%, Mg:0.5~3.0重量%, Si:0.05~0.5重量%及びFe:0.05~0.5重量%を

含有する系に、更にY: 0.01~0.8重量%, Ce: 0.01~1.5重量%, La: 0.01~1.5重量%, Nd: 0.01~1.5重量%及びPr: 0.01~1.5重量%の1種又は2種以上を含有させたことを特徴とする。

【0012】皮材に含まれるZn及びMgの含有量は、Zn%/Mg%の比で1~6の範囲に維持することが好ましい。

【0013】

【作 用】アルミニウム合金が水溶液に接するとき、次の反応が進行して孔食が発生するものと考えられている。アルミニウム合金表面では、 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$  のアノード反応に従ってAlが溶出する。Alの溶出に伴って発生した電子 $e^{-}$ は、水溶液に溶解している酸素との間で $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$  のカソード反応を行い、水酸化イオン $OH^{-}$ を発生させる。水酸化イオン $OH^{-}$ は、更に $Al^{3+}$ イオンとの間で $Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3$ の孔食反応を起こす。この孔食反応は、白色の沈澱物 $Al(OH)_3$ が孔食孔の周囲に析出していることにより確認される。

【0014】この腐食系にAl-Zn系皮材が介在すると、皮材がAl合金芯材に優先して溶解する犠牲防食反応が発生し、Al自体の溶出が抑制される。しかし、犠牲防食反応を積極的に行わせる材料では、必然的に皮材の溶出量が増加し、ブレージングシートの寿命が低下することは勿論、腐食生成物である水酸化アルミニウム等がチューブ内部に堆積し、目詰り等の欠陥が発生することは前述した通りである。

【0015】そこで、Al-Zn系皮材による犠牲防食作用を維持しながらも、皮材の溶出及び孔食の発生を抑制することが必要になる。本発明においては、Znの蒸発をMg添加で抑制すると共に、皮材の犠牲陽極効果をY, Ce, La, Nd, Pr等の合金元素を添加することによって高め、且つ皮材の溶出を抑制している。Y, Ce, La, Nd, Pr等による皮材の溶出抑制は、次のメカニズムによるものと推察される。

【0016】たとえば、アルミニウム合金にYを添加すると、自然電位が卑に移行し、孔食電位との差が広がる。そのため、孔食の発生が生じにくくなる。また、アルミニウム合金に含まれているYは、水中に含まれている塩素イオンと反応して $YCl_3$ となる。 $YCl_3$ は、水溶液中に蓄積されそれ自体で腐食防止剤として働くと共に、ある濃度を超えるとアルミニウム合金の表面に酸化物 $Y_2O_3$ 又は水酸化物 $Y(OH)_3$ として堆積する。

【0017】酸化物 $Y_2O_3$ 又は水酸化物 $Y(OH)_3$ は、何れも緻密な皮膜となってアルミニウム合金の表面を覆う。そのため、 $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ のカソード反応が抑制され、水酸化イオン $OH^{-}$ の補給がないことから $Al(OH)_3$ を生成する孔食反応が進

行しない。他のCe, La, Nd, Pr等も、同様なメカニズムでアルミニウム合金の孔食を抑制する。

【0018】その結果、アルミニウム合金の表面には、従来の侵食深さが大きな孔食に代わって、比較的浅い孔食が表面全域に発生した全面腐食の形態をとる。そして、皮材の溶出が抑えられ、長期間にわたって優れた耐食性が示される。

【0019】また、皮材に含まれるMgは、Znと共同して犠牲陽極作用を向上させる。皮材中のMgは、ろう付け時の加熱によって芯材に拡散する。このとき、Mgの拡散速度がZnの拡散速度よりも大きく、ろう付け中における芯材へのZnの拡散が抑制される。その結果、ろう付け後に犠牲防食作用に有効に働く残留Zn濃度の低下が防止される。この点で、Mg含有量は、Zn含有量との関連においてZn%/Mg%比で1~6の範囲に設定される。

【0020】以下、皮材の合金成分及び含有量等について説明する。Zn: 犠牲陽極作用によって接液部のチューブ芯材を保護する上で、必須の合金成分である。しかし、Znはろう付け時に芯材に拡散し易いため、所定の犠牲防食作用を得るため皮材の残留Zn濃度として0.8重量%以上を確保することが必要である。この残留Zn濃度を確保するため、皮材にZnを1.0重量%以上のZnを含有させている。Zn含有量が1.0重量%未満では、ろう付け時の加熱拡散によって残留Zn濃度が0.8重量%を下回り、耐孔食性が低下する。

【0021】また、皮材に含有されるZnが3.0重量%を超えると、残留Zn濃度が1.5重量%を超え、チューブ内に目詰りの原因である接液時の腐食生成量が多くなる。そこで、皮材のZn含有量を3.0重量%以下に抑えたと共に、犠牲防食作用をMgの添加で補完する。

【0022】Mg: 皮材中のMg成分は、皮材の自然電位を卑に移行させ、Znによる犠牲防食効果を高める作用を呈する。また、ろう付け時の加熱で皮材表面に酸化皮膜 $MgO$ を形成し、Znの蒸発・飛散を防止する。しかも、Mgは、芯材の内部に拡散し、ろう付け性を阻害することなく強度向上に寄与する。このような効果を得るために、0.5重量%以上のMgを皮材に含有させることが必要である。しかし、Mg含有量が3.0重量%を超えると、皮材の電位が必要以上に卑になり、皮材の消耗が促進される。そこで、Mg含有量は、0.5~3.0重量%の範囲に規定した。

【0023】Si: 皮材中のSi成分は、Mg成分と反応し微細な金属間化合物 $Mg_2Si$ を生成することによって、ろう付け後の強度を向上させる。この強度向上効果は、Si含有量が0.05重量%未満では小さい。しかし、皮材に含まれるSi成分は、Al-Fe-Si系の金属間化合物を形成する要因でもある。このAl-Fe-Si系金属間化合物は、Al-Zn系金属間化合物

よりも電気化学的に貴であるため孔食の核として作用し、犠牲陽極作用を低下させる。このような悪影響を及ぼすAl-Fe-Si系金属間化合物は、皮材中のSi含有量が0.5重量%を超えると、顕著に現れる。したがって、Si含有量を0.05~0.5重量%の範囲に規制した。

【0024】Fe:Fe成分は、熱間圧延性及び強度の向上に寄与する。しかし、0.05重量%未満のFe含有量では、性質改善の効果が小さい。逆に、0.5重量%を超えるFe含有量では、却って耐食性が阻害される。したがって、0.05~0.5重量%の範囲にFe含有量を設定した。

【0025】Y:皮材に含まれるYは、環境から内部循環水に溶け込んだ塩素イオンCl<sup>-</sup>が水との反応によって生成する塩酸と反応し、塩化イットリウムYCl<sub>3</sub>に変化する。塩化イットリウムYCl<sub>3</sub>は、それ自体で腐食抑制材として働くと共に、酸化物皮膜或いは水酸化物皮膜となって接液部表面を覆い、アルミニウムのカソード反応を抑えられる。その結果、孔食及び全面腐食の双方が抑制される、いわゆる二段防食作用が呈せられる。この作用は、Yの含有量が0.01重量%以上で顕著に現れる。しかし、0.8重量%を超えてYを含有させても、増量分に見合った性質改善効果が得られない。そこで、Yの含有量は、0.01~0.8重量%の範囲とした。

【0026】Ce, La, Nd及びPr:これら合金元素は、水溶液中の塩素イオンCl<sup>-</sup>と反応して、それぞれCeCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub>及びPrCl<sub>3</sub>を生成する。生成した各塩化物は、皮膜形成作用が強く、塩化イットリウムYCl<sub>3</sub>と同様に酸化物皮膜或いは水酸化物皮膜を接液部表面に形成する。そして、孔食及び全面腐食の双方を抑制する。この作用は、Ce, La, Nd, Pr等の各合金元素の含有量が0.01重量%以上で顕著に現れる。しかし、1.5重量%を超えてCe, La, Nd, Pr等を含有させても、増量分に見

合った性質改善効果が得られない。そこで、Ce, La, Nd, Pr等の含有量は、0.01~1.5重量%、好ましくは0.03~1.2重量%の範囲とした。

【0027】本発明アルミニウム合金の皮材は、更に微量のTi及び/又はBを結晶粒微細化元素として含有することができる。Ti, B等の添加によって合金組織が緻密な結晶構造となり、機械的強度が向上する。また、Tiは、カソード反応を抑制して耐食性を改良する上でも有効な合金元素である。このような性質改善は、Ti含有量及びB含有量がそれぞれ0.01重量%及び0.0001重量%以上で顕著になる。しかし、Ti及びBを多量に添加すると、金属間化合物等の析出物が多量になり、加工性、耐食性等を低下させる嫌いがある。したがって、Ti及び/又はBを含有させる場合には、それぞれの含有量を0.01~0.2重量%及び0.0001~0.01重量%の範囲とする。

【0028】

【実施例】

実施例1:表1に成分及び含有量を示す各種アルミニウム合金を、皮材として使用した。また、芯材としてCu:0.5重量%, Si:0.3重量%, Fe:0.5重量%, Mg:0.15重量%, Mn:1.1重量%, Ti:0.1重量%を含むアルミニウム合金を使用し、ろう材として4045ろう材を使用した。

【0029】芯材、皮材及びろう材を別々に鋳造し、それぞれ480℃に3時間加熱する均熱処理を行い、熱間圧延後に冷間圧延を行う三層クラッド圧延により板厚0.25mmのブレージングシートを製造した。なお、冷間圧延は、400℃に1.5時間加熱する中間焼鈍を挟みながら行った。

【0030】得られたブレージングシートを供試材として、ろう付けを想定して50℃/時で昇温し、600℃に3分間加熱した後、徐冷した。

【0031】

【表1】

試料 番号	合金成分及び含有量(残部はAl及び不純物)						Zn —比 Mg	備 考
	Si	Fe	Mg	Zn	Y	Ce		
1	0.10	0.40	0.56	1.01	0.01	—	1.8	本 発 明 例
2	0.11	0.37	0.55	1.05	0.05	—	1.9	
3	0.12	0.37	0.55	1.04	0.80	—	1.9	
4	0.12	0.38	1.02	1.04	0.05	—	1.0	
5	0.12	0.36	0.56	2.01	0.05	—	3.6	
6	0.10	0.41	1.01	1.99	0.05	—	2.0	
7	0.09	0.38	2.53	2.85	0.80	—	1.1	
8	0.09	0.38	0.55	1.05	—	0.01	1.9	
9	0.09	0.40	1.02	1.53	—	0.08	1.5	
10	0.13	0.42	1.05	1.99	—	1.02	1.9	
11	0.11	0.39	1.00	1.50	0.01	0.01	1.5	比 較 例
12	0.10	0.39	0.45	0.99	—	—	2.2	
13	0.10	0.37	0.43	1.00	0.005	—	1.3	
14	0.09	0.43	0.82	1.01	—	0.007	1.2	
15	0.08	0.43	0.05	2.01	—	—	40.2	
16	0.08	0.43	0.30	2.30	0.10	—	7.7	

【0032】加熱処理後の供試材から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、耐食性試験に供した。耐食性試験は、ろう材側及び端面を樹脂でシールした試験片を腐食液に浸漬し、88℃×8時間→35℃×16時間を1サイクルとして14回繰り返すピーカテストを採用した。使用した腐食液は、純水にCl<sup>-</sup>:1000ppm, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:1000ppm, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:1000ppm及びCu<sup>2+</sup>:10ppmを添加して調整した。\*

40\*また、浸漬を7回繰り返した後、腐食液を更新した。そして、腐食試験前後における各試験片の重量差から腐食量を求め、腐食試験後の各試験片に発生した孔食の深さを顕微鏡焦点深度法によって測定した。腐食量及び最大孔食深さの調査結果を、表2に示す。

【0033】

【表2】

9 表2： 各種皮材の腐食量及び最大孔食深さ 10

試料 番号	腐 食 量 mg/dm <sup>2</sup>	最大孔食深さ μm	備 考
1	153.2	89	本 発 明 例
2	147.4	65	
3	134.4	47	
4	150.6	73	
5	158.5	59	
6	160.1	20	
7	165.2	23	
8	142.7	99	
9	129.9	76	
10	138.0	27	
11	149.1	84	比 較 例
12	189.4	136	
13	170.6	124	
14	176.5	116	
15	190.3	220	
16	152.3	153	

【0034】表2から明らかなように、Zn%/Mg% = 1～6の条件下で0.01重量%以上のY及び/又はCeを含有させるとき、最大孔食深さが100μm以下となり、ろう付け後に優れた耐食性が示されていることが判る。また、腐食減量も、Y又はCeを含有しない或いは含有量が0.01重量%未満の試料番号12～15に比較して、10%以上も少なくなっている。このように、Y及び/又はCeの含有により、耐孔食性及び全面腐食の何れも抑制される。

\*【0035】ところで、実際の熱交換器の使用状態を考慮するとき、耐孔食性からみた合格ラインは、100μm以下であることが要求される。この点、本発明に従った試料番号1～11は、何れもこの要求を満足するものである。また、試料番号1～11のアルミニウム合金を皮材として張り合せたブレージングシートは、ろう付け性にも優れ、ろう付け後の引張り強さが17kgf/mm<sup>2</sup>以上の優れた機械的性質を示した。

\*50 【0036】実施例2：皮材にLa, Nd, Pr等の合

金元素を添加したアルミニウム合金を使用し、実施例1 \*す。

と同様にブレージングシートを製造した。皮材として使 【0037】

用したアルミニウム合金の成分及び含有量を、表3に示\* 【表3】

表3：使用した皮材の種類

(単位：重量%)

試料 番号	合金成分及び含有量 (残部はAl及び不純物)									Zn —比 Mg	備考
	Si	Fe	Mg	Zn	Y	Ce	La	Nd	Pr		
17	0.13	0.42	1.00	1.99	—	—	0.03	—	—	2.0	本 発 明 例
18	0.11	0.45	1.03	2.01	—	—	0.30	—	—	2.0	
19	0.12	0.42	1.01	2.03	—	—	1.34	—	—	1.7	
20	0.13	0.45	0.99	2.23	—	—	—	0.08	—	2.3	
21	0.11	0.44	1.21	1.98	—	—	—	—	0.10	1.5	
22	0.12	0.44	1.03	1.20	0.10	—	—	—	0.10	1.2	
23	0.13	0.46	1.01	1.99	—	0.10	0.10	—	—	2.0	
24	0.13	0.46	1.01	1.99	—	—	0.10	0.10	—	2.0	
25	0.13	0.45	1.01	1.98	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	2.0	
26	0.13	0.45	3.20	0.80	0.10	—	—	—	—	0.25	

注：試料番号26の皮材は、Zn/Mg比が0.25と低い比較例を示す。

【0038】実施例1と同様に炉中加熱した供試材から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、実施例1と同じ耐食性試験によって腐食量及び最大孔食深さを調査した。調査結果を、表4に示す。表4から明らかに、La、Nd、Pr等を含むしていない試料番号26のアルミニウム合金を皮材として使用した場合に※

※比較して、本発明に従った試料番号17～25のアルミニウム合金を皮材として使用した場合では、耐孔食性が大幅に向上している。

【0039】

【表4】

表4: 各種皮材の腐食量及び最大孔食深さ

試料 番号	腐 食 量 mg/dm <sup>2</sup>	最大孔食深さ μm	備 考
17	171.3	42	本 発 明 例
18	159.9	33	
19	150.1	30	
20	178.7	66	
21	163.2	65	
22	143.8	35	
23	143.4	37	
24	168.7	51	
25	137.7	28	
26	168.7	155	

## 【0040】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、Zn含有量、Mg含有量及びZn%/Mg%比が特定されたアルミニウム合金にY、Ce、La、Nd、Pr等の一種又は2種以上を含有させることによって、耐孔食性及び耐全面腐食性に優れた材料を得ている。得ら\*

\*れたアルミニウム合金をブレージングシートの皮材として使用するとき、耐食性に優れていることに加えろう付け性も良好であるため、たとえ薄肉化したブレージングシートにあっても優れた耐食性及び機械的強度を有する熱交換器が組み立てられる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 達由樹

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号  
株式会社日軽技研内